

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C07D 233/56, A61K 7/13, C07C 233/24		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/43368 (43) Date de publication internationale: 27 juillet 2000 (27.07.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00143 (22) Date de dépôt international: 21 janvier 2000 (21.01.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/00746 21 janvier 1999 (21.01.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). SAUNIER, Jean-Baptiste [FR/FR]; 19, rue Brézin, F-75014 Paris (FR). (74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'Oréal - DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale.	
(54) Title: NOVEL CATIONIC 2-ACYLAMINOPHENOLS, THEIR USE AS COUPLER FOR OXIDATION DYEING, COMPOSITIONS CONTAINING THEM, AND DYEING METHODS (54) Titre: NOUVEAUX 2-ACYLAMINOPHENOLS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION A TITRE DE COUPLEUR POUR LA TEINTURE D'OXYDATION, COMPOSITIONS LES COMPRENANT, ET PROCEDES DE TEINTURE (57) Abstract The invention concerns novel cationic 2-acylaminophenols of formula (I) comprising at least a cationic group, their use as coupler for oxidation dyeing of keratin fibres and in particular human keratin fibres such as hair, oxidation dyeing compositions containing them combined with at least an oxidation base, and oxidation dyeing methods using them. (57) Abrégé L'invention a pour objet de nouveaux 2-acylaminophénols cationiques de formule (I) comportant au moins un groupement cationique, leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de teinture d'oxydation les contenant en association avec au moins une base d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX 2-ACYLAMINOPHENOLS CATIONIQUES, LEUR UTILISATION
A TITRE DE COUPLEUR POUR LA TEINTURE D'OXYDATION,
COMPOSITIONS LES COMPRENANT, ET PROCEDES DE TEINTURE**

5 L'invention a pour objet de nouveaux 2-acylaminophénols cationiques de
formule (I) comportant au moins un groupement cationique, leur utilisation à titre
de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier
des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les compositions de
teinture d'oxydation les contenant en association avec au moins une base
10 d'oxydation, et les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux
humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de
colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des
15 ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des
dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les
précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés
incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent
donner naissance par un processus de condensation oxydative à des
20 composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces
bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de
coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines
25 aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés
hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des
coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

30

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents
5 extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts
10 de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

Pour obtenir des nuances rouges, on utilise généralement , seul ou en mélange
15 avec d'autres bases, et en association avec des coupleurs appropriés, du 4-aminophénol, et pour obtenir des nuances bleues, on fait habituellement appel à des paraphénylènediamines. L'utilisation de coupleurs dérivés de métaphénylènediamines, en association avec des dérivés de paraphénylènediamines, conduit habituellement à des nuances bleues de
20 solidité généralement médiocre.

Il a déjà été proposé, notamment dans le brevet FR-A-1 596 879, d'utiliser pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, des dérivés phénoliques substitués en position 2 par un radical uréinyle ou thiouréinyle, en association
25 avec des dérivés de paraphénylènediamines, afin d'obtenir des nuances proches de celles obtenues avec les coupleurs dérivés de métaphénylènediamines . Toutefois, les compositions tinctoriales contenant les composés cités dans ce brevet conduisent généralement sur cheveux à des couleurs trop sélectives et manquant d'intensité.

30

Par ailleurs, il a déjà été proposé, notamment dans le brevet BE 816 674, d'utiliser pour la teinture de fibres kératiniques, en association avec des dérivés de paraphénylènediamines, des dérivés phénoliques substitués en position 2 par un radical acétyle ou ureïque et en position 5 par un atome d'halogène, afin
5 d'obtenir des teintures allant du vert au bleu-vert. Les ténacités à la lumière des nuances obtenues sur cheveux en mettant en œuvre ces compositions sont généralement meilleures que celles obtenues avec des compositions tinctoriales contenant un ou plusieurs métaphénylènediamines à titre de coupleurs. Cependant, les ténacités aux intempéries et aux lavages, ainsi que
10 les intensités des colorations obtenues sont encore trop faibles et constituent en ces points des inconvénients majeurs pour l'homme de l'art.

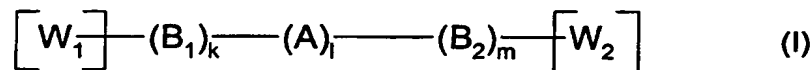
En outre, il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet EP 0 579 204, d'utiliser pour la teinture de fibres kératiniques, des dérivés
15 phénoliques non cationiques substitués en position 2 par un radical acylamino, carbamoyle ou uréyles, et en position 5 par un radical alkyle en C₁-C₄, en association avec des dérivés de paraphénylènediamine. Toutefois, l'utilisation des dérivés phénoliques cités dans cette demande de brevet européen ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs, et de plus les nuances
20 bleues généralement obtenues ne donnent pas entièrement satisfaction en ce qui concerne leur résistance aux lavages et à l'action de la lumière.

Or la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que nouveaux 2-acylaminophénols de formule (I)
25 définie ci-après comportant au moins un groupement cationique de formule (II) définie ci-après, non seulement conviennent pour une utilisation comme coupleur, mais en outre qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une large palette de couleurs, et présentant d'excellentes propriétés de résistance aux différents traitements que
30 peuvent subir les fibres kératiniques.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux 2-acylaminophénols cationiques de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

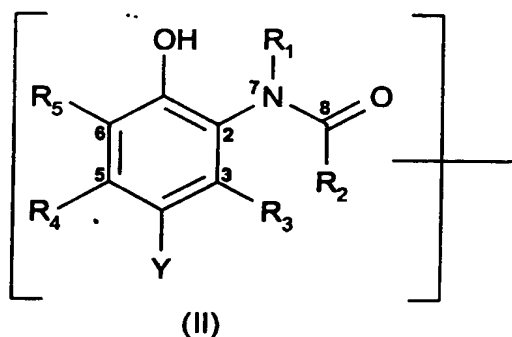
10 - le groupement A représente un groupement représenté par le groupement D tel que défini ci-après ;

- B₁ et B₂ , indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupement représenté par le groupement B tel que défini ci-après ;

15

- k, l et m sont des nombres entiers, qui peuvent prendre, indépendamment les uns des autres, la valeur 0 ou 1 ; la somme k + l + m étant différente de zéro ;

- W₁ et W₂ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement W
20 représenté par la formule (II) suivante :



formule (II) dans laquelle :

- R₁ représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou

- ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont
- 5 un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; étant entendu que ledit groupement SO_2 n'est pas directement relié à l'atome d'azote en position 7
- 10 portant le radical R_1 ; ledit radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; étant entendu que le radical R_1 ne représente pas un radical hydroxy, amino, thio, alcoxy et alkylthio.
- R_2 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini
- 15 ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou
- 20 plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit R_2 radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et
- 25 étant entendu que R_2 ne peut pas représenter un radical hydroxyle ou thio ;
- les radicaux R_1 et R_2 peuvent, en outre, être reliés pour former un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe $\text{C}=\text{O}$, chaque chaînon étant
- 30 substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R étant un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications

pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

10

- R_3 , R_4 et R_5 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; lesdits radicaux R_3 , R_4 et R_5 ne comportant pas de liaison peroxydes ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et étant entendu que R_5 ne peut représenter un radical hydroxyle, thio, amino ou un groupement sulfonylamino substitué ou non substitué ; et étant entendu que les radicaux R_3 , R_4 et R_5 ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (II) par une liaison $-\text{NH}-\text{NH}-$;

30

les radicaux R_1 et R_3 peuvent en outre être reliés pour former un cycle saturé comportant de 6 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe $\text{C}=\text{O}$, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R ayant les mêmes

significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical R n comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

les radicaux R₂ et R₃ peuvent également être reliés pour former un cycle saturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe C=O, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R ayant les mêmes significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

10

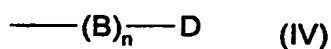
- Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement -OR₆, -SR₆ ou -NH-SO₂R₆ dans lesquels R₆ représente un radical alkyle en C₁-C₆, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino et aminoalkyl en C₁-C₄ ; un radical phényle substitué ou non substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical alkyle en C₁-C₄, trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C₁-C₄, halogène, hydroxy, alcoxy en C₁-C₄, amino, et aminoalkyl en C₁-C₄ ; ou un radical benzyle ; et étant entendu que Y ne peut représenter -NH-SO₂R₆ lorsque R₃ représente un radical hydroxyle ;

15

20

25

- Z est un groupement cationique représenté par la formule (IV) suivante :



dans laquelle :

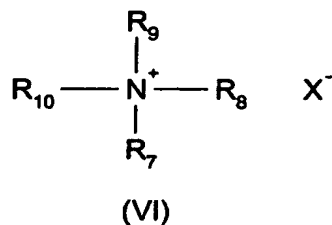
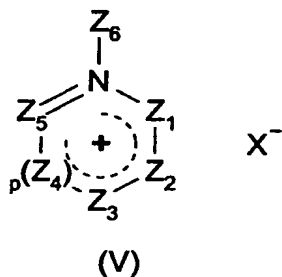
- B représente un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs

30

liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO_2 ; et dont un

5 ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z ; ledit radical B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

10 - D est choisi parmi les groupements cationiques de formules (V) et (VI) suivantes :



dans lesquelles :

15

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D ;

- n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1 ;

20

- lorsque $n = 0$, alors le groupement de formule (VI) peut être relié au composé de formule (II) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} .

- Z_1, Z_2, Z_3 , et Z_4 , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;

5

- Z_5 représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;

10

- Z_6 peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R_{11} , étant entendu que Z_6 est différent d'un atome d'hydrogène ;

15

les radicaux Z_1 ou Z_5 peuvent, en outre, former avec Z_6 un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;

20

- R_{11} représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe SO_2 , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

25

30

deux des radicaux adjacents Z_1, Z_2, Z_3, Z_4 et Z_5 peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ; un atome

d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

5 - R_7 , R_8 , R_9 , et R_{10} , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical R_{11} ;

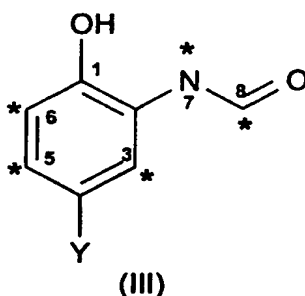
les radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

15 - X^- représente un anion organique ou minéral et est de préférence choisi dans le groupe constitué par un groupement halogénure tel que chlorure, bromure, fluorure, iodure ; un hydroxyde ; un sulfate ; un hydrogénosulfate ; un alkyl(C_1 - C_6)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ; un acétate ; un tartrate ; un oxalate ; un alkyl(C_1 - C_6)sulfonate tel que méthylsulfonate ; un arylsulfonate substitué ou non substitué par un radical alkyle en C_1 - C_4 tel que par exemple un 4-toluylsulfonate ;

étant entendu que :

- 25 - le radical B_1 est relié au groupement A par l'un quelconque des atomes du radical A ;
- lorsque $k = 0$, alors le groupement A peut être relié au groupement W_1 directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} ;
- 30 - le radical B_2 est relié au groupement A par l'un quelconque des atomes du radical A ;

- lorsque $m = 0$, alors le groupement A de formule (VI) peut être relié au groupement W_2 directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} .
- le groupement B_1 de la formule (I) est relié à un atome du groupement W_1 et que cet atome est identifié par un astérisque (*) sur le squelette de W_1 représenté par la formule (III) définie ci-dessous ;
- le groupement B_2 est relié à un atome du groupement W_2 et que cet atome est identifié par un astérisque (*) sur le squelette de W_2 représenté par la formule (III) définie ci-dessous ;



10

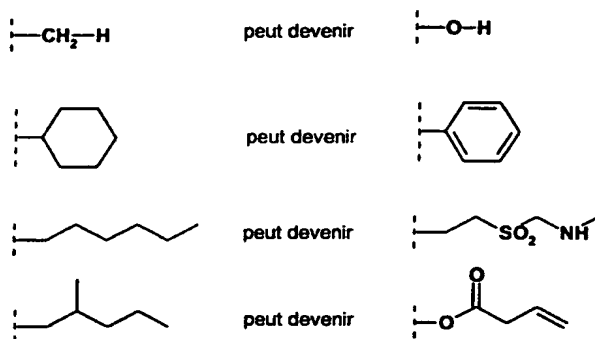
- lorsque $k + l = 0$, alors W_1 et/ou W_2 et/ou B_2 contiennent au moins un groupement Z
- lorsque $l + m = 0$, alors W_1 et/ou W_2 et/ou B_1 contiennent au moins un groupement Z
- lorsque $l = 1$, alors k et m , indépendamment l'un de l'autre, peuvent prendre les valeurs 0 et 1.

15

Comme indiqué précédemment, la composition de teinture d'oxydation contenant le ou les composés de formule (I) conforme à l'invention permet d'obtenir des colorations puissantes dans des nuances allant du rouge au bleu et présentant de plus une ténacité remarquable aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Ces propriétés sont particulièrement remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des intempéries, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

25

- Selon l'invention, et lorsque qu'il est indiqué que un ou plusieurs des atomes de carbone du ou des radicaux R_1 à R_5 , peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et/ou que lesdits radicaux R_1 à R_5 pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une
- 5 ou plusieurs liaisons triples, cela signifie que l'on peut, à titre d'exemple, faire les transformations suivantes :



- 10 Selon l'invention, R_1 désigne de préférence un atome d'hydrogène, un radical Z ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 , éventuellement séparés de l'azote situé en position 7 sur lequel est fixé le radical R_1 par un groupement $-(CO)-$.

- Selon l'invention, on entend par groupement A_1 un radical alkyle en C_1-C_8 ,
- 15 linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A_2 , un groupement A_4 , et un groupement A_5 , être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl(C_1-C_3)amino, N-alkyl(C_1-C_3)-N-alkyl(C_1-C_3)amino,
- 20 alkoxy(C_1-C_6), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro.

On entend par groupement A₂, un groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle, fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano.

On entend par groupement A₃, un groupement hétéroaromatique choisi parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazoltriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, lesdits groupements étant substitués ou non substitués par 1 à 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy.

On entend par groupement A₄, un radical cycloalkyle en C₃-C₇, un radical norbornanyle, portant ou non une double liaison et substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy.

On entend par groupement A₅, un hétérocycle choisi parmi les cycles par dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle,

pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyl, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle et azépinyl.

Parmi ces substituants, R_1 représente de préférence un atome d'hydrogène ; un
 5 radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle, diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylendioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle,
 10 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; ou un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

De façon encore plus préférentielle, R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle.

15

Selon l'invention, R_2 désigne de préférence un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement A_1 , un groupement A_2 , un groupement A_3 , un groupement A_4 ou un groupement A_5 tels que définis précédemment, éventuellement séparé du carbone (en position 8) de la fonction
 20 amide du composé de formule (II) par un groupement -O-, -NH, ou -NAlkyl(C_1 - C_3).

Parmi ces substituants, R_2 désigne de préférence un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle,
 25 isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle ; phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle,
 30 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle,

4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 5 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 10 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl, 1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, piperazin-2-yl, quinoxal-2-yl ; fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 15 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle, benzyloxyméthyle, 20 acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy, 25 hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino, 30 allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino,

chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, 4-morpholinyle.

5

Lorsque R_1 et R_2 forment un cycle, ledit cycle est de préférence choisi parmi les groupements 2-pyrrolidinon-1-yl, méthyl-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-carboxy-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-méthoxycarbonyl-2-pyrrolidinone-1-yl, pyrazolinone-1-yl, succinimide-1-yl, 3,5-dicétopyrazolidin-1-yl, oxindolin-1-yl, maléimide-1-yl, 10 isoindole-1,3-dione-2-yl, 2-pipéridinone-1-yl, et glutarimide-1-yl.

De façon encore plus préférentielle, R_2 représente un radical choisi dans le groupe (G2) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, pipérazin-2-yl, 15 fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-O-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, dans 20 lesquels $-E-$ représente un bras $-(CH_2)_q-$, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D_1 représente un groupement D' choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C_1-C_4)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C_1-C_4)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C_1-C_4)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl) 25 pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl(C_1-C_4)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

De façon encore plus préférentielle, R_2 représente un radical méthyle, 30 méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, 1-pyrrolidinyle;

un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-O-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, dans lesquels $-E-$ représente un bras $-(CH_2)_q-$, $q=1$ à 2 , et D_1 un groupement D' tel que défini ci-dessus ;

Selon l'invention, R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent de préférence un
 5 atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement A_1 tel que défini précédemment ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis précédemment et séparés du noyau phénolique de la formule (II) par un atome d'oxygène ou par un groupement $-NH-$, $-Nalkyl(C_1-C_3)-$, $-NH(CO)-$, $-Nalkyl(C_1-C_3)CO-$, $-NH[C=NH]-$, $-NH(CO)NH-$,
 10 $-NH(CO)Nalkyl(C_1-C_3)-$, $-NH(CO)O-$, $-NHSO_2-$, $-NHSO_2NH-$, ou $-NHSO_2Nalkyl(C_1-C_3)-$.

Parmi ces substituants, R_3 représente encore plus préférentiellement un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle,
 15 hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, méthylamino, ou 2-hydroxyéthylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{12}$ dans lequel R_{12} représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini ci-dessus ; un groupement $-NHSO_2R_{13}$, dans lequel R_{13} représente un des radicaux listés dans
 20 le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle, 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy et diméthylamino.

Lorsque R_1 et R_3 forment un cycle, conjointement avec l'atome d'azote en
 25 position 7 du composé de formule (II), on préfère pour $-R_1R_3-$ la liaison $-CH_2CH_2CH_2-$.

Lorsque R_2 et R_3 forment un cycle, conjointement avec l'atome d'azote en
 position 7 du composé de formule (II), on préfère pour $-R_2R_3-$ les liaisons $-CH_2-$,
 30 $-C(CH_3)_2-$, ou $-CH_2CH_2-$.

De façon encore plus préférentielle, R_3 représente un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, méthylamino ; un groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ; diméthylamino-sulfonylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{14}$ dans lequel R_{14} 5 représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini ci-dessus ; ou un groupement $-O-E-D_2$, $-NH-E-D_2$, $-NH(CO)-D_2$, $-NH(CO)-E-D_2$, $-NH(CO)O-E-D_2$, $-NH(CO)NH-E-D_2$, ou $-NH(SO_2)-E-D_2$, dans lesquels $-E-$ a la même signification que celle indiquée ci-dessus et D_2 représente un groupement D' tel que défini précédemment.

10

Parmi ces substituants, R_4 représente de préférence un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement 15 $-NH(CO)R_{15}$ dans lequel R_{15} représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus ; ou un groupement $-NH(SO_2)R_{16}$ dans lequel R_{16} représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G3) défini ci-dessus.

De façon encore plus préférentielle, R_4 représente un atome d'hydrogène ou de 20 chlore ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ; diméthylaminosulfonylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{17}$ dans lequel R_{17} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement $-O-E-D_3$, $-NH-E-D_3$, $-NH(CO)-D_3$, 25 $-NH(CO)-E-D_3$, $-NH(CO)O-E-D_3$, $-NH(CO)NH-E-D_3$, ou $-NH(SO_2)-E-D_3$, dans lesquels $-E-$ a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et D_3 représente un groupement D' tel que défini ci-dessus.

Selon l'invention, R_5 est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène ou 30 d'halogène ; un groupement Z ; un groupement A_1 tel que défini précédemment ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis

précédemment et séparés du noyau phénolique des composés de formule (II) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement -NH-, -Nalkyl(C₁-C₃-NH(CO)-), -Nalkyl(C₁-C₃)(CO)-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C₁-C₃)-, ou -NH(CO)O-.

5

Parmi ces substituants, R₅ représente de préférence un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, méthoxy, ou méthylamino ; ou un groupement -NH(CO)R₁₈ dans lequel R₁₈ représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini ci-dessus.

10

De façon encore plus préférentielle, R₅ représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyl, méthoxy, ou méthylamino ; un groupement -NH(CO)R₁₉ dans lequel R₁₉ représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini ci-dessus ; ou un groupement -O-E-D₄, -NH-E-D₄, -NH(CO)-D₄, -NH(CO)-E-D₄, -NH(CO)O-E-D₄, -NH(CO)NH-E-D₄, dans lequel -E- a la même signification que celle indiquée ci-dessus, et D₄ représente un groupement D' tel que défini ci-dessus.

15

Selon l'invention, Y est de préférence choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, phénoxy, -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂OCH₃, -OCH₂CH₂N(CH₃)₂, -OCH₂(CO)OH, -OCH₂(CO)OCH₃, -OCH₂(CO)OC₂H₅, -SCH₂CH₂CO₂H, ou -NHSO₂CH₃ ; étant entendu que Y ne peut représenter un groupement -NHSO₂CH₃ lorsque R₃ représente un radical hydroxyle.

25

De façon encore plus préférentielle, Y représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; ou un groupement méthoxy, -OCH₂(CO)OH, ou -OCH₂(CO)OCH₃.

Parmi les groupements D, on peut citer, à titre d'exemple, les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium,

30

1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazoltriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, 5 benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium, tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C₁-C₄)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C₁-C₄)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, 10 dialkylthiomorpholinium, dialkylpipérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

De façon encore plus préférentielle, D représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)imidazolidinium-1-yl, 15 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl(C₁-C₄)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

20

De façon préférentielle, A représente un groupement imidazolidinium, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium, pyridinium, dialkyl(C₁-C₄)ammonium, 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

25 De façon préférentielle, B, B₁ et B₂, indépendamment les uns des autres, représentent un bras -(CH₂)-, -(CH₂)-(CH₂)-, ou -(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-.

Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut tout particulièrement citer :

30 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-

- méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 5 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 10 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 15 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 20 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 25 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 30 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-

- méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 5 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 10 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 15 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 20 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 25 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 30 et leurs sels d'addition avec un acide.

Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être préparés selon des méthodes bien connues de l'état de la technique et décrites par exemple dans les demandes de brevet ou brevets FR-A-1 596 879 ; BE 816 674 ; EP 0 579 204 ; DE 2 846 931 ; JP-54-115 230 ; GB 2 070 000 ;
5 DE 3 027 128 ; EP 0 065 874 ; EP 0 115 194 ; EP 0 079 141 ; EP 0 081 321 ; DE 3 246 238 ; EP 0 168 729 ; DE 3 414 051 ; JP-59-059656 ; FR-A-2 575 470 ; EP 0 193 051 ; JP-63-208562 ; JP-62-173469 ; JP-62-108859 ; JP-62-173469 ; DD253997 ; DE 3 641 825 , JP-63-208562 ; DE 3 621 215 ; JP-01-249739 ; JP-64-002045 ; JP-02-255674 ; JP-01-032261 ; JP-02-255674 ; EP 0 608 896 ,
10 WO 94/19316 ; JP-09-169705 ; EP 0 790 240 ; ainsi que dans les documents Res. Discl. (1981), 202, 76-8 ; Synthesis (1982), 940-2 ; Res. Discl. (1983), 235, 352-3 ; Res. Discl. (1984), 247, 554-6 ; Res. Discl. (1985), 251, 134-9 ; Chem. Ind. (Dekker) (1992), 47 (Catal. Org. React.), 147-51 ; et J. Med. Chem. (1998), 41, 4062-79.

15

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) conformes à l'invention à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

20

L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à
25 l'invention et au moins une base d'oxydation.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus
30 préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la composition tinctoriale conforme à l'invention n'est pas critique. Elles sont de préférence choisies parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les

5 paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-chloro

10 paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)

15 paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl

20 paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs

25 sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluyènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine,

30 la 2- β -hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl

paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la
10 N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

- Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre
15 d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec
20 un acide.

- Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.
25

Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

- 30 Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la

2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β -méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-10659 ou demande de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la
- 10 2,5,6-triaminopyrimidine, et les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques tels ceux mentionnés dans la demande de brevet FR-A-2 750 048 et parmi lesquels on peut citer la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ; la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ; le 3-amino
- 15 pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol ; le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol ; le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol, le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol, le 2-[(3-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, le 2-[(7-amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol, la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-
- 20 a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique et leurs sels d'addition avec un acide.
- 25 Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le
- 30 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino

3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β -hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, 5 le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β -hydroxyéthyl)amino 10 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, les compositions tinctoriales renfermant une ou plusieurs paraphénylènediamines et/ou une ou plusieurs bases d'oxydation hétérocycliques sont particulièrement préférées.

15

La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

20 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les 25 coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino 30 phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro

1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline,
5 la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et
10 encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les
15 chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour
20 solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,
25 ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la
30 composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

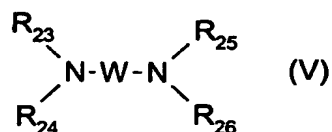
5

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

10

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

15



dans laquelle W est un reste propylène substitué ou non substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₂₃, R₂₄, R₂₅ et R₂₆, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

20

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

25

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères

anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou lurs
mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents
antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des
parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement
5 tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non
modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs,
des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés
10 complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées
intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention
ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions
envisagées.

15 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes
diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute
autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et
notamment des cheveux humains.

20 L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres
kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les
cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie
précédemment.

25 Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition
tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide,
neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de
l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition
oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

30

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une

5 quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

10 L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases, les laccases, les tyrosinases et les oxydo-réductases

15 parmi lesquelles on peut en particulier mentionner les pyranose oxydases, les glucose oxydases, les glycérol oxydases, les lactates oxydases, les pyruvate oxydases, et les uricases.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini

20 ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis

25 précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

30

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

5

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

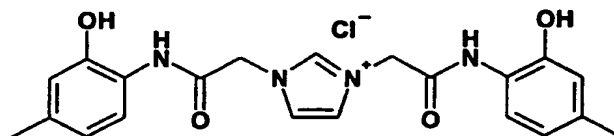
15 Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention.

20

25

30

EXEMPLE DE PREPARATION : Synthèse du chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium.



5

a) Préparation du de 2-chloro-N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-acétamide

A une solution de 83 g de 2-hydroxy-4-méthylaniline (0,674 mole) dans 2,5 litre de tétrahydrofurane, sous agitation et sous atmosphère inerte, ont été ajoutés 95 ml de triéthylamine (0,674 mole), puis après 30 minutes on a ajouté goutte à goutte une solution de 54 ml de chlorure de chloroacétyle (0,678 mole) dans 60 ml de tétrahydrofurane, en maintenant la température à 25-27°C. Le milieu réactionnel a été agité à température ambiante pendant 4 heures, filtré sur verre fritté et les sels minéraux ont été rincés par 500 ml de tétrahydrofurane.

Les phases organiques combinées ont été versées sur 3 litres d'eau glacée sous agitation. Le précipité formé a été essoré, lavé par deux fois 600 ml d'eau et une fois au pentane, et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 99 g de 2-chloro-N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-acétamide sous la forme d'une poudre beige, avec un rendement de 74%.

20

b) Préparation du chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium

Une solution de 2-chloro-N-(2-hydroxy-4-méthyl-phényl)-acétamide (6 g, 30 mmoles) obtenu ci-dessus à l'étape précédente, et d'imidazole (680 mg, 10 mmoles) dans 40 ml de 1,2-diméthoxy-éthylène a été chauffée au reflux pendant 48 heures. Le précipité formé a été essoré, lavé deux fois au 1,2-diméthoxy-éthylène. Les 2 g de poudre blanche ainsi obtenue ont été mis en suspension dans 100 ml d'eau. Le pH du milieu réactionnel a été porté à 7,0

par adjonction d'une solution de soude (10%, puis 0,1%). Le précipité a été essoré et lavé avec un minimum d'eau, puis agité pendant une heure dans 800 ml d'eau. La suspension a été filtrée. Le filtrat aqueux a été concentré sous vide et séché sous vide jusqu'à poids constant pour donner 0,5 g de chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium

5 sous la forme d'une poudre blanche fondant à 232°C, et la spectroscopie de masse cation : $m/z=395$ était conforme au produit attendu.

EXEMPLES DE TEINTURE

10

EXEMPLES 1 à 3 DE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXEMPLE	1	2	3
Chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium (composé de formule (I))	1,30	1,30	1,30
Paraphénylènediamine (base d'oxydation)	0,324	-	-
Pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	0,666	-
N,N-bis hydroxyéthyl paraphénylènediamine, 2HCl (base d'oxydation)	-	-	0,882
Support de teinture commun n°1	(*)	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g	100 g

15

(*) Support de teinture commun n° 1 :

- Alcool benzylique	2,0	g
- Polyéthylène glycol à 6 moles d'oxyde d'éthylène	3,0	g

- Ethanol à 96° 20,0 g
 - Alkyl (C₈-C₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.), tamponnée par du citrate d'ammonium, vendu sous la dénomination ORAMIX CG 110 ® par la
 - 5 société SEPPIC 6,0 g
 - Ammoniaque à 20% de NH₃ 10,0 g
 - Métabisulfite de sodium à 35% de matière active 0,228 g
 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique 1,1 g
- 10 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

- Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris naturels à
- 15 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite été rincées, lavées avec un shampoing standard, rincées à nouveau puis séchées.

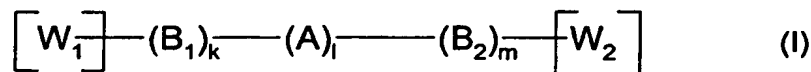
Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	10 ± 0,2	Châtain clair cendré légèrement bleuté
2	10 ± 0,2	Blond irisé
3	10 ± 0,2	Bleu mat

REVENDICATIONS

1. 2-acylaminophénols cationiques de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

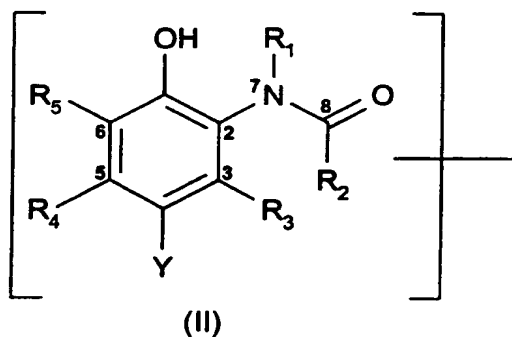
10 - le groupement A représente un groupement représenté par le groupement D tel que défini ci-après ;

- B_1 et B_2 , indépendamment l'un de l'autre, représentent un groupement représenté par le groupement B tel que défini ci-après ;

15

- k , l et m sont des nombres entiers, qui peuvent prendre, indépendamment les uns des autres, la valeur 0 ou 1 ; la somme $k + l + m$ étant différente de zéro ;

- W_1 et W_2 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupement W
20 représenté par la formule (II) suivante :



formule (II) dans laquelle :

- R_1 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou

- ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), dont
- 5 un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; étant entendu que ledit groupement SO_2 n'est pas directement relié à l'atome d'azote en position 7
- 10 portant le radical R_1 ; ledit radical R_1 ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; étant entendu que le radical R_1 ne représente pas un radical hydroxy, amino, thio, alcoxy et alkylthio.
- R_2 représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z tel que défini
- 15 ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant former un ou plusieurs cycles carbonés comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou
- 20 plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO_2 , et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit R_2 radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et
- 25 étant entendu que R_2 ne peut pas représenter un radical hydroxyle ou thio ;
- les radicaux R_1 et R_2 peuvent, en outre, être reliés pour former un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe $\text{C}=\text{O}$, chaque chaînon étant
- 30 substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R étant un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_6$, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications

pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

10

- R₃, R₄ et R₅, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement Z tel que défini ci-après ; un radical comportant de 1 à 20 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples (lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques), et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un groupement SO₂, et dont les atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; lesdits radicaux R₃, R₄ et R₅ ne comportant pas de liaison peroxydes ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ; et étant entendu que R₅ ne peut représenter un radical hydroxyle, thio, amino ou un groupement sulfonylamino substitué ou non substitué ; et étant entendu que les radicaux R₃, R₄ et R₅ ne peuvent être reliés au cycle benzénique de la formule (II) par une liaison -NH-NH- ;

30

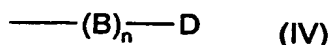
les radicaux R₁ et R₃ peuvent en outre être reliés pour former un cycle saturé comportant de 6 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe C=O, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R ayant les mêmes

significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

les radicaux R_2 et R_3 peuvent également être reliés pour former un cycle saturé comportant de 5 à 7 chaînons, constitué de carbone, d'azote, d'oxygène, de soufre et/ou par groupe C=O, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux R, identiques ou différents, R ayant les mêmes significations que celles indiquées précédemment ; ledit radical R ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;

- Y représente un atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement $-OR_6$, $-SR_6$ ou $-NH-SO_2R_6$ dans lesquels R_6 représente un radical alkyle en C_1-C_6 , linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 6 chaînons), substitué ou non substitué par un ou plusieurs radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'halogène, un radical hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino et aminoalkyl en C_1-C_4 ; un radical phényle substitué ou non substitué par un ou deux radicaux choisis dans le groupe constitué par un radical alkyle en C_1-C_4 , trifluorométhyle, carboxy, alcoxycarbonyle en C_1-C_4 , halogène, hydroxy, alcoxy en C_1-C_4 , amino, et aminoalkyl en C_1-C_4 ; ou un radical benzyle ; et étant entendu que Y ne peut représenter $-NH-SO_2R_6$ lorsque R_3 représente un radical hydroxyle ;

- Z est un groupement cationique représenté par la formule (IV) suivante :

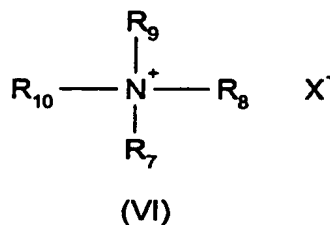
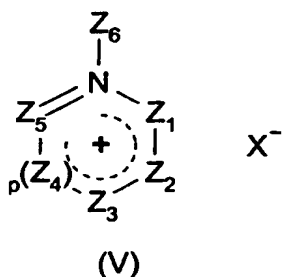


dans laquelle :

- B représente un radical comportant de 1 à 15 atomes de carbone, linéaire ou ramifié (la ou les ramifications pouvant alors former un ou plusieurs cycles comportant de 3 à 7 chaînons), pouvant contenir une ou plusieurs

liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles conduisant éventuellement à des groupements aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre ou par un radical SO_2 ; et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ou par un ou plusieurs groupements Z; ledit radical B ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso;

- D est choisi parmi les groupements cationiques de formules (V) et (VI) suivantes :



dans lesquelles :

15

- le radical B est relié au groupement D par l'un quelconque des atomes du radical D;

- n et p peuvent, indépendamment l'un de l'autre, prendre la valeur 0 ou 1;

20

- lorsque $n = 0$, alors le groupement de formule (VI) peut être relié au composé de formule (II) directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} .

- 5 - Z_1 , Z_2 , Z_3 , et Z_4 , indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'oxygène ; un atome de soufre ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;
- Z_5 représente un atome d'azote ; ou un atome de carbone substitué ou non substitué par un radical R_{11} ;
- 10 - Z_6 peut prendre les mêmes significations que celles indiquées ci-dessous pour le radical R_{11} , étant entendu que Z_6 est différent d'un atome d'hydrogène ;
- les radicaux Z_1 ou Z_5 peuvent, en outre, former avec Z_6 un cycle saturé ou insaturé comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ;
- 15 - R_{11} représente un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical comportant de 1 à 10 atomes de carbone, linéaire ou ramifié, pouvant contenir une ou plusieurs liaisons doubles et/ou une ou plusieurs liaisons triples, lesdites liaisons doubles pouvant alors éventuellement conduire à des groupes aromatiques, et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un atome d'oxygène, d'azote, ou de soufre, ou par un groupe SO_2 , et dont un ou plusieurs atomes de carbone peuvent, indépendamment les uns des autres, être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène ; ledit radical ne comportant pas de liaison peroxyde ni de radicaux diazo, nitro ou nitroso ;
- 20
- 25
- 30 deux des radicaux adjacents Z_1 , Z_2 , Z_3 , Z_4 et Z_5 peuvent en outre former un cycle comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ; un atom

d'azot substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

- 5 - R_7 , R_8 , R_9 , et R_{10} , identiques ou différents, ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus pour le radical R_{11} ;

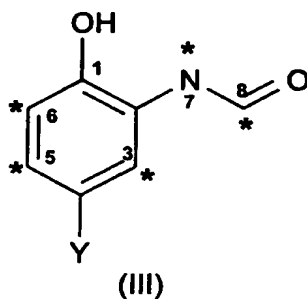
10 les radicaux R_7 , R_8 et R_9 peuvent également former, deux à deux avec l'atome d'azote quaternaire auquel ils sont rattachés, un ou plusieurs cycles saturés comportant de 5 à 7 chaînons, chaque chaînon étant indépendamment représenté par un atome de carbone substitué ou non substitué par un ou deux radicaux R_{11} , identiques ou différents ; un atome d'azote substitué ou non substitué par un radical R_{11} ; un atome d'oxygène ; ou un atome de soufre ;

- 15 - X^- représente un anion organique ou minéral ;

étant entendu que :

- 20 - le radical B_1 est relié au groupement A par l'un quelconque des atomes du radical A ;
- lorsque $k = 0$, alors le groupement A peut être relié au groupement W_1 directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} ;
- 25 - le radical B_2 est relié au groupement A par l'un quelconque des atomes du radical A ;
- lorsque $m = 0$, alors le groupement A de formule (VI) peut être relié au groupement W_2 directement par l'atome d'azote de l'ammonium quaternaire, à la place du radical R_{10} .
- 30 - le groupement B_1 de la formule (I) est relié à un atome du groupement W_1 et que cet atome est identifié par un astérisque (*) sur le squelette de W_1 représenté par la formule (III) définie ci-dessous ;

- l groupement B₂ est relié à un atome du groupement W₂ et qu cet atome est identifié par un astérisque (*) sur le squelette de W₂ représenté par la formule (III) définie ci-dessous ;



5

- lorsque $k + l = 0$, alors W₁ et/ou W₂ et/ou B₂ contiennent au moins un groupement Z
- lorsque $l + m = 0$, alors W₁ et/ou W₂ et/ou B₁ contiennent au moins un groupement Z
- 10 - lorsque $l = 1$, alors k et m, indépendamment l'un de l'autre, peuvent prendre les valeurs 0 et 1.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que R₁ désigne un atome d'hydrogène, un radical Z ; un groupement A₁ constitué par un radical
- 15 alkyle en C₁-C₈, linéaire ou ramifié, pouvant porter une ou deux doubles liaisons ou une triple liaison, être substitué ou non substitué par un groupement choisi parmi un groupement A₂, un groupement A₄, et un groupement A₅, être substitué ou non substitué par un ou deux groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements N-alkyl(C₁-C₃)amino,
- 20 N-alkyl(C₁-C₃)-N-alkyl(C₁-C₃)amino, alcoxy(C₁-C₆), oxo, alcoxycarbonyle, acyloxy, amide, acylamino, uréyle, sulfoxy, sulfonyle, sulfonamido, sulfonylamino, bromo, cyano, carboxy, et être substitué ou non substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle, fluoro ou chloro ; A₂ constitué par
- groupement aromatique de type phényle ou naphthyle, pouvant être substitué ou
- 25 non substitué par un à trois groupements, identiques ou différents, choisis parmi les groupements méthyle, trifluorométhyle, éthyle, isopropyle, butyle, pentyle,

fluoro, chloro, bromo, méthoxy, trifluorométhoxy, éthoxy, propyloxy, acétyloxy, acétyle, et cyano ; A₃ constitué par un groupement hétéroaromatique choisi parmi les groupements furanyle, thiophényle, pyrrolyle, imidazolyle, thiazolyle, oxazolyle, 1,2,3-triazolyle, 1,2,4-triazolyle, isoxazolyle, isothiazolyle, pyrazolyle, pyrazolotriazolyle, pyrazoloimidazolyle, pyrrolotriazolyle, pyrazolopyrimidyle, pyrazolopyridyle, pyridyle, pyrimidyle, benzoimidazolyle, benzoxazolyle, benzothiazolyle, indolyle, indolidinyle, isoindolyle, indazolyle, benzotriazolyle, quinolinyle, benzoimidazolyle, benzopyrimidyle, lesdits groupements étant substitués ou non substitués par 1 à 3 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy ; A₄ constitué par un radical cycloalkyle en C₃-C₇, un radical norbornanyle, portant ou non une double liaison et substitué ou non substitué par 1 ou 2 radicaux choisis parmi les radicaux alkyle en C₁-C₄, linéaire ou ramifié, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, carboxy, alkoxy-carbonyle, halogène, amido, amino et hydroxy ; ou A₅ constitué par un hétérocycle choisi parmi les cycles par dihydrofuranyle, tétrahydrofuranyle, butyrolact-one-yle, dihydrothiophényle, tétrahydrothiophényle, tétrahydrothiophén-one-yle, iminothiolane, dihydropyrrolyle, pyrrolidinyle, pyrrolidin-one-yle, imidazolidin-one-yle, imidazolidinthione-yle, oxazolidinyle, oxazolidin-one-yle, oxazolanethione, thiazolidinyle, isothiazol-one-yle, mercaptothiazolinyle, pyrazolidin-one-yle, iminothiolane, dioxolanyle, pentalactone, dioxanyle, dihydropyridinyle, pipéridinyle, pentalactame, morpholinyle, pyrazoli(di)nyle, pyrimi(di)nyl, pyrazinyle, pipérazinyle et azépiny ; lesdits groupements A₁, A₂, A₃, A₄ et A₅ étant éventuellement séparés de l'azote situé en position 7 sur lequel est fixé le radical, R₁, par un groupement -(CO)-.

3. Composés selon la revendication 1 ou 2, caractérisés par le fait que R₁ représente un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, éthyle, isopropyle, allyle, phényle, benzyle, fluorobenzyle, hydroxybenzyle, difluorobenzyle, trifluorobenzyle, chlorobenzyle, bromobenzyle, méthoxybenzyle,

diméthoxybenzyle, (trifluorométhoxy)benzyle, 3,4-méthylèndioxybenzyle, 6-chloropipéronyle, 4-méthylthiobenzyle, 4-méthylsulfonylbenzyle, 4-acétylaminobenzyle, 4-carboxybenzyle, 1-naphtométhyle, 2-naphtométhyl ; ou un groupement 2-hydroxyéthyle, 2-méthoxyéthyle ou 2-éthoxyéthyle.

5

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R_2 désigne un atome d'hydrogène, un groupement amino ; un groupement Z ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis à la revendication 2, éventuellement séparés du carbone (en position 8) de la fonction amide du composé de formule (II) par un groupement -O-, -NH, ou -NAlkyl(C_1 - C_3).

5. Composés selon la revendication 4, caractérisés par le fait que R_2 désigne de préférence un groupement Z ; un radical choisi dans le groupe (G1) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, tert-butyle, pentyle, isopentyle, néopentyle, hexyle ; cyclopropyle, cyclobutyle, cyclopentyle, cyclopentylméthyle, 3-cyclopentyl-propyle, cyclohexyle, 2-cyclohexyl-éthyle, norbornane-2-yl, vinyle, 1-méthylvinyle, 2-méthylvinyle, 2,2-diméthylvinyle, allyle, 3-butenyle ; phényle, méthylphényle, diméthylphényle, 2,4,6-triméthylphényle, 4-éthylphényle, (trifluorométhyl)phényle, hydroxyphényle, méthoxyphényle, éthoxyphényle, acétoxyphényle, (trifluorométhoxy)phényle, aminophényle, 4-diméthylaminophényle, fluorophényle, difluorophényle, fluoro(trifluorométhyl)phényle, chlorophényle, dichlorophényle, bromophényle, napht-1-yle, napht-2-yle, (2-méthoxy)napht-1-yl, benzyle, 4'-méthoxybenzyle, 2',5'-diméthoxybenzyle, 3',4'-diméthoxybenzyle, 4'-fluorobenzyle, 4'-chlorobenzyle, phénéthyle, 2-phénylvinyle, (1-naphtyl)méthyle, (2-naphtyl)méthyle ; tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, 5-méthyl-2-(trifluorométhyl)furan-3-yl, 2-méthyl-5-phénylfuran-3-yl, thiophène-2-yl, (thiophène-2-yl)méthyle, 3-chlorothiophène-2-yl, 2,5-dichlorothiophène-3-yl, benzothiophène-2-yl, 3-chlorobenzothiophène-2-yl, isoxazole-5-yl, 5-méthylisoxazole-3-yl, 3,5-diméthylisoxazole-4-yl,

1,3-diméthylpyrazole-5-yl, 1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 1-tertbutyl-3-méthylpyrazole-5-yl, 3-tertbutyl-1-méthylpyrazole-5-yl, 4-bromo-1-éthyl-3-méthylpyrazole-5-yl, indole-3-ylcarboxyl, pyridinyl, chloropyridinyl, dichloropyridinyl, 5-(bromo)pyridin-3-yl, piperazin-2-yl, quinoxal-2-yl ;

5 fluorométhyle, difluorométhyle, trifluorométhyle, 1,1,2,2-tétrafluoroéthyle, pentafluoroéthyle, heptafluoropropyle, 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluorobutyle, nonafluorobutyle, chlorométhyle, chloroéthyle, 1,1-diméthyl-2-chloroéthyle, 1,2-dichloroéthyle, 1-chloropropyle, 3-chloropropyle, 4-chlorobutyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, phénoxyméthyle, (4-chlorophénoxy)méthyle,

10 benzyloxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, 2-(2-carboxyéthoxy)éthyle, 1-phénoxyéthyle, 1-acétoxyéthyle, méthoxycarbonyl, éthoxycarbonyl, (méthoxycarbonyl)méthyle, 2-carboxyéthyle, 2-(méthoxycarbonyl)éthyle, 2-carboxycyclopropyle, 2-carboxycyclohexane ; méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, néopentoxy,

15 hexyloxy, cyclopentyloxy, cyclohexyloxy, vinyloxy, allyloxy, propargyloxy, chlorométhoxy, 1-chloroéthoxy, 2-méthoxyéthoxy, 4-chlorobutoxy, phénoxy, 4-méthylphénoxy, 4-fluorophénoxy, 4-bromophénoxy, 4-chlorophénoxy, 4-méthoxyphénoxy, naphth-2-yloxy, benzyloxy ; amino, méthylamino, éthylamino, propylamino, isopropylamino, butylamino, cyclohexylamino,

20 allylamino, 2-chloroéthylamino, 3-chloropropylamino, carboxyméthylamino, phénylamino, fluorophénylamino, (trifluorométhyl)phénylamino, chlorophénylamino, bromophénylamino, 4-acétylphénylamino, méthoxyphénylamino, (trifluorométhoxy)phénylamino, naphth-1-ylamino, benzylamino, phénéthylamino, pyrid-3-ylamino, diméthylamino, 1-pyrrolidinyle,

25 4-morpholinyle.

6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R₁ et R₂ forment un cycle ledit cycle étant choisi parmi les groupements 2-pyrrolidinon-1-yl, méthyl-2-pyrrolidinon-1-yl, 5-carboxy-

30 2-pyrrolidinon-1-yl, 5-méthoxycarbonyl-2-pyrrolidinone-1-yl, pyrazolinone-1-yl,

succinimide-1-yl, 3,5-dicétopyrazolidin-1-yl, oxindolin-1-yl, maléimide-1yl, isoindole-1,3-dione-2-yl, 2-pipéridinone-1-yl, et glutarimide-1-yl.

7. Composés selon la revendication 4, caractérisés par le fait que R_2 représente
5 un radical choisi dans le groupe (G2) constitué par un radical méthyle, éthyle, propyle, allyle, phényle, tétrahydrofuran-2-yl, furan-2-yl, thiophène-2-yl, pyridinyle, pipérazin-2-yl, fluorométhyle, chlorométhyle, 2-chloroéthyle, méthoxyméthyle, acétoxyméthyle, 1,2-dihydroxyéthyle, méthoxycarbonyl, 2-carboxyéthyle, méthoxy, éthoxy, propoxy, allyloxy, 2-chloroéthoxy,
10 2-méthoxyéthoxy, amino, éthylamino, allylamino, 2-chloroéthylamino, pyridylamino, diméthylamino, 1-pyrolidinyle, et 4-morpholinyle ; ou un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-O-E-D_1$, $-NH-E-D_1$, dans lesquels $-E-$ représente un bras $-(CH_2)_q-$, q étant un nombre entier égal à 1 ou 2, et D_1 représente un groupement D' choisi parmi les groupements 3-méthylimidazolidinium-1-yl,
15 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C_1-C_4)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C_1-C_4)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C_1-C_4)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl) pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl(C_1-C_4)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl et
20 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.

8. Composés selon la revendication 7, caractérisés par le fait que R_2 représente un radical méthyle, méthoxyméthyle, 2-carboxyéthyle, méthoxy, amino, éthylamino, ou 1-pyrolidinyle ; ou un groupement $-D_1$, $-E-D_1$, $-O-E-D_1$, $-NH-E-D_1$,
25 dans lesquels $-E-$ représente un bras $-(CH_2)_q-$, $q=1$ à 2, et D_1 un groupement D' tel que défini à la revendication 7.

9. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R_3 et R_4 , identiques ou différents, désignent un
30 atome d'hydrogène ou d'halogène ; un groupement hydroxyle ou amino ; un groupement Z ; un groupement A_1 tel que défini à la revendication 2 ; un

groupelement A₁, A₂, A₃, A₄ ou A₅ tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique de la formule (II) par un atome d'oxygène ou par un groupelement -NH-, -Nalkyl(C₁-C₃)-, -NH(CO)-, -Nalkyl(C₁-C₃)CO-, -NH[C=NH]-, -NH(CO)NH-, -NH(CO)Nalkyl(C₁-C₃)-, -NH(CO)O-, -NHSO₂-, -NHSO₂NH-, ou
 5 -NHSO₂Nalkyl(C₁-C₃)-.

10. Composés selon la revendication 9, caractérisés par le fait que R₃ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupelement Z ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, 1-hydroxyéthyle, aminométhyle, méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, méthylamino, ou
 10 2-hydroxyéthylamino ; un groupelement -NH(CO)R₁₂ dans lequel R₁₂ représente un des radicaux listés dans le groupe (G1) tel que défini à la revendication 5 ; un groupelement -NHSO₂R₁₃, dans lequel R₁₃ représente un des radicaux listés dans le groupe (G3) constitué par les radicaux méthyle, trifluorométhyle, éthyle,
 15 2-chloroéthyle, propyle, 3-chloropropyle, isopropyle, butyle, thiophène-2-yl, hydroxy, éthoxy et diméthylamino.

11. Composés selon la revendication 10, caractérisés par le fait que R₃ représente un atome d'hydrogène ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, méthylamino ; un groupelement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ; diméthylamino-sulfonylamino ; un groupelement -NH(CO)R₁₄ dans lequel R₁₄ représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G2) tel que défini à la revendication 7 ; ou un groupelement -O-E-D₂, -NH-E-D₂, -NH(CO)-D₂, -NH(CO)-E-D₂, -NH(CO)O-E-D₂,
 20 -NH(CO)NH-E-D₂, ou -NH(SO₂)-E-D₂, dans lesquels -E- a la même signification que celle indiquée à la revendication 7 et D₂ représente un groupelement D' tel que défini à la revendication 7.

12. Composés selon la revendication 9, caractérisés par le fait que R₄ représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un groupelement Z ; un radical méthyle, éthyle, hydroxyméthyle, méthoxyméthyle, aminométhyle,
 30

méthylaminométhyle, hydroxy, méthoxy, acétoxy, amino, méthylamino, N-pipéridino, ou N-morpholino ; un groupement -NH(CO)R_{15} dans lequel R_{15} représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini à la revendication 5 ; ou un groupement $\text{-NH(SO}_2\text{)R}_{16}$ dans lequel R_{16} représente l'un
5 des radicaux listés dans le groupe (G3) défini à la revendication 10.

13. Composés selon la revendication 12, caractérisés par le fait que R_4 représente un atome d'hydrogène ou de chlore ; un radical méthyle, hydroxyméthyle, aminométhyle, hydroxy, méthoxy, amino, ou méthylamino ; un
10 groupement méthanesulfonylamino ; éthanesulfonylamino ; diméthylaminosulfonylamino ; un groupement -NH(CO)R_{17} dans lequel R_{17} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini à la revendication 7 ; ou un groupement -O-E-D_3 , -NH-E-D_3 , -NH(CO)-D_3 , -NH(CO)-E-D_3 , -NH(CO)O-E-D_3 , -NH(CO)NH-E-D_3 , ou $\text{-NH(SO}_2\text{)-E-D}_3$, dans lesquels -E- a
15 la même signification que celle indiquée à la revendication 7, et D_3 représente un groupement D' tel que défini à la revendication 7.

14. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que R_5 est choisi parmi un atome d'hydrogène ou
20 d'halogène ; un groupement Z ; un groupement A_1 tel que défini à la revendication 2 ; un groupement A_1 , A_2 , A_3 , A_4 ou A_5 tels que définis à la revendication 2 et séparés du noyau phénolique des composés de formule (II) par un atome d'oxygène, de soufre, ou par un groupement -NH- ,
-Nalkyl($\text{C}_1\text{-C}_3\text{-NH(CO)-}$), -Nalkyl($\text{C}_1\text{-C}_3\text{)(CO)-}$, -NH[C=NH]- , -NH(CO)NH- ,
25 $\text{-NH(CO)Nalkyl(C}_1\text{-C}_3\text{)-}$, ou -NH(CO)O- .

15. Composés selon la revendication 14, caractérisés par le fait que R_5 représente un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement Z ; un radical méthyle, trifluorométhyle, allyle, méthoxy, ou
30 méthylamino ; ou un groupement -NH(CO)R_{18} dans lequel R_{18} représente l'un des radicaux listés dans le groupe (G1) défini à la revendication 5.

16. Composés selon la revendication 15, caractérisés par le fait que R_5 représente un atome d'hydrogène, de chlore, ou de fluor ; un radical méthyle, méthoxy, ou méthylamino ; un groupement $-NH(CO)R_{19}$, dans lequel R_{19} représente un des radicaux listés dans le groupe (G2) défini à la revendication 7 ; ou un groupement $-O-E-D_4$, $-NH-E-D_4$, $-NH(CO)-D_4$, $-NH(CO)-E-D_4$, $-NH(CO)O-E-D_4$, $-NH(CO)NH-E-D_4$, dans lequel $-E-$ a la même signification que celle indiquée à la revendication 7, et D_4 représente un groupement D' tel que défini à la revendication 7.
17. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que Y est choisi parmi un atome d'hydrogène, de chlore, de fluor, ou de brome ; un groupement méthoxy, éthoxy, propoxy, benzyloxy, phénoxy, $-OCH_2CH_2OCH_3$; $-OCH_2CH_2OCH_3$; $-OCH_2CH_2N(CH_3)_2$; $-OCH_2(CO)OH$, $-OCH_2(CO)OCH_3$, $-OCH_2(CO)OC_2H_5$, $-SCH_2CH_2CO_2H$, ou $-NHSO_2CH_3$; étant entendu que Y ne peut représenter un groupement $-NHSO_2CH_3$ lorsque R_3 représente un radical hydroxyle.
18. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que D est choisi parmi les groupements imidazolinium, thiazolinium, oxazolinium, pyrrolinium, 1,2,3-triazolinium, 1,2,4-triazolinium, isoxazolinium, ixothiazolinium, imidazolidinium, thiazolidinium, pyrazolinium, pyrazolidinium, oxazolidinium, pyrazolotriazolinium, pyrazoloimidazolinium, pyrrolotriazolinium, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, pyridinium, pyrimidinium, pyrazinium, triazinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, quinolinium, tétrahydroquinolinium, benzoimidazolidinium, benzopyrimidinium, tétra-alkyl(C_1-C_4)ammonium, polyhydroxyltétra-alkyl(C_1-C_4)ammonium, dialkylpipéridinium, dialkylpyrrolidinium, dialkylmorpholinium, dialkylthiomorpholinium, dialkylpépérazinium, azépinium, et 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octanium.

19. Composés selon la revendication 18, caractérisés par le fait que D représente un groupement 3-méthylimidazolidinium-1-yl, 3-(2-hydroxyéthyl)-imidazolidinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-1-yl, 1,2,4-triazolinium-4-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium-2-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium-3-yl, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium-4-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-2-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-3-yl, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium-4-yl, pyridinium-1-yl, trialkyl(C₁-C₄)ammonium-N-yl, 1-méthylpipéridinium-1-yl, 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.
- 10 20. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que A représente un groupement imidazolidinium, N-alkyl(C₁-C₄)pyridinium, N-(2-hydroxyéthyl)pyridinium, pyridinium, dialkyl(C₁-C₄)ammonium, 1,4-diméthylpipérazinium-1-yl.
- 15 21. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que B, B₁ et B₂, indépendamment les uns des autres, représentent un bras -(CH₂)-, -(CH₂)-(CH₂)-, ou -(CH₂)-(CH₂)-(CH₂)-.
22. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
- 20 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-

- 3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-
 - 5 imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 10 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 15 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 20 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 25 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
 - 30 - le chlorure de 1,3-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;

- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 5 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 10 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 15 - le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,3-bis-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 3-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- 20 - le chlorure de 3-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 25 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-amino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- 30 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-

- méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 5 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 10 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 15 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-chloro-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 20 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthyl-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-amino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 25 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-5-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 30 - le chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-acétylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;

- I chlorure de 1,4-bis-[(3-hydroxy-4-méthoxycarbonylamino-6-méthoxy-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 5 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-6-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4,6-diamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-4-acétylamino-6-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 10 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthyl-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-amino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 15 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3-acétylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
 - 20 - le chlorure de 1,4-bis-[(2-hydroxy-3,5-dichloro-4-méthoxycarbonylamino-phénylcarbamoyle)-méthyl]-1-méthyl-pipérazin-1-ium ;
- et leurs sels d'addition avec un acide.

23. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi
25 les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

24. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 23, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des
30 fibres kératiniques.

25. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient, dans un milieu approprié pour la teinture :

- au moins une base d'oxydation, et
- 5 - au moins un coupleur choisi parmi les composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque des revendications 1 à 23.

26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide
10 représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

27. Composition selon la revendication 25 ou 26, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les
15 bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005
20 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 25 à 28, caractérisée par le fait qu'elle renferme en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels choisis parmi les
25 métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide, et/ou un ou plusieurs colorants directs.

30. Composition selon la revendication 29, caractérisée par le fait que le ou les coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total
30 de la composition tinctoriale.

31. Composition selon l'un quelconque des revendications 25 à 30, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

5

32. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 25 à 31, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté
10 juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé par le fait que l'agent oxydant
15 est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels, et les enzymes.

34. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition
20 tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 25 à 31 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 00/00143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D233/56 A61K7/13 C07C233/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D A61K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 99 48875 A (GENET ALAIN ; OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 30 September 1999 (1999-09-30) claim 6	1-34
X	FR 2 140 149 A (SMITH KLINE FRENCH LAB) 12 January 1973 (1973-01-12) page 6; examples 14, 15	1-17, 21, 22
A	EP 0 579 204 A (KAO CORP) 19 January 1994 (1994-01-19) cited in the application claims	1, 24
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents:**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 March 2000

Date of mailing of the international search report

13/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Sánchez García, J.M.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/00143

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 233 984 A (OREAL) 17 January 1975 (1975-01-17) claims & BE 816 674 A cited in the application _____	1,24
A	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESSELLSCHAFT) column 4 -column 8 _____	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00143

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9948875 A	30-09-1999	FR 2776290 A AU 2735199 A	24-09-1999 18-10-1999
FR 2140149 A	12-01-1973	AU 474656 B AU 4296572 A BE 784105 A CA 1044699 A DE 2227022 A GB 1370067 A GB 1370068 A GB 1370066 A JP 56014656 B US 3933913 A ZA 7203611 A	29-07-1976 06-12-1973 29-11-1972 19-12-1978 14-12-1972 09-10-1974 09-10-1974 09-10-1974 06-04-1981 20-01-1976 28-03-1973
EP 0579204 A	19-01-1994	JP 2521636 B JP 6080542 A US 5334225 A	07-08-1996 22-03-1994 02-08-1994
FR 2233984 A	17-01-1975	LU 67862 A AT 342784 B AT 514774 A AU 7035574 A BE 816674 A CA 1028956 A CH 593688 A DE 2429961 A ES 427529 A GB 1431424 A NL 7408369 A SE 413171 B SE 7408274 A US 3961879 A	27-03-1975 25-04-1978 15-08-1977 08-01-1976 23-12-1974 04-04-1978 15-12-1977 30-01-1975 16-07-1976 07-04-1976 24-12-1974 28-04-1980 23-12-1974 08-06-1976
DE 1135589 B		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc: le Internationale No

PCT/FR 00/00143

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07D233/56 A61K7/13 C07C233/24

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07D A61K C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	WO 99 48875 A (GENET ALAIN ;OREAL (FR); LAGRANGE ALAIN (FR)) 30 septembre 1999 (1999-09-30) revendication 6	1-34
X	FR 2 140 149 A (SMITH KLINE FRENCH LAB) 12 janvier 1973 (1973-01-12) page 6; exemples 14,15	1-17,21, 22
A	EP 0 579 204 A (KAO CORP) 19 janvier 1994 (1994-01-19) cité dans la demande revendications	1,24
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mars 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Sánchez García, J.M.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le Internationale No

PCT/FR 00/00143

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 233 984 A (OREAL) 17 janvier 1975 (1975-01-17) revendications & BE 816 674 A cité dans la demande _____	1,24
A	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) colonne 4 -colonne 8 _____	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Doc. le Internationale No

PCT/FR 00/00143

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date d publication
WO 9948875 A	30-09-1999	FR 2776290 A	24-09-1999
		AU 2735199 A	18-10-1999
FR 2140149 A	12-01-1973	AU 474656 B	29-07-1976
		AU 4296572 A	06-12-1973
		BE 784105 A	29-11-1972
		CA 1044699 A	19-12-1978
		DE 2227022 A	14-12-1972
		GB 1370067 A	09-10-1974
		GB 1370068 A	09-10-1974
		GB 1370066 A	09-10-1974
		JP 56014656 B	06-04-1981
		US 3933913 A	20-01-1976
		ZA 7203611 A	28-03-1973
EP 0579204 A	19-01-1994	JP 2521636 B	07-08-1996
		JP 6080542 A	22-03-1994
		US 5334225 A	02-08-1994
FR 2233984 A	17-01-1975	LU 67862 A	27-03-1975
		AT 342784 B	25-04-1978
		AT 514774 A	15-08-1977
		AU 7035574 A	08-01-1976
		BE 816674 A	23-12-1974
		CA 1028956 A	04-04-1978
		CH 593688 A	15-12-1977
		DE 2429961 A	30-01-1975
		ES 427529 A	16-07-1976
		GB 1431424 A	07-04-1976
		NL 7408369 A	24-12-1974
		SE 413171 B	28-04-1980
		SE 7408274 A	23-12-1974
		US 3961879 A	08-06-1976
DE 1135589 B		AUCUN	